

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-153740

(P2002-153740A)

(43) 公開日 平成14年5月28日 (2002.5.28)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	特許庁 (参考)
B 0 1 D 71/02	5 0 0	B 0 1 D 71/02	5 0 0 4 D 0 0 6
C 2 3 C 18/28		C 2 3 C 18/28	A 4 K 0 2 2
18/31		18/31	A
18/44		18/44	

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-354733 (P2000-354733)

(22) 出願日 平成12年11月21日 (2000.11.21)

〔出願人による申告〕 同等の委託研究の成果に係る特許出願 (平成12年度新エネルギー・産業技術総合開発機構 “次世代化学プロセス技術開発” の委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの)

(71) 出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(71) 出願人 597117318

社団法人日本化学工業協会

東京都千代田区豊町3丁目2番4号

(72) 発明者 藤本 芳正

広島県広島市西区梶原新町四丁目6番22号

三菱重工業株式会社広島研究所内

(74) 代理人 100077517

弁理士 石田 敏 (外3名)

最末页に続く

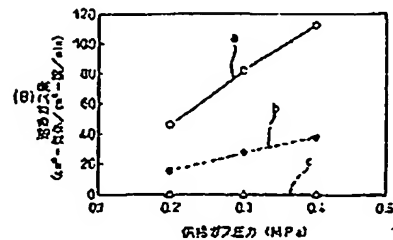
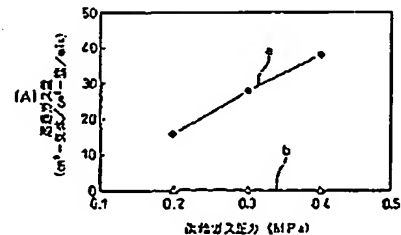
(54) 〔発明の名称〕 P d系水素分離膜を製造する方法

(57) 〔要約〕

〔課題〕 本発明は、高水素選択性及び高水素透過性を有するPd系水素分離膜の製造方法に関する。

〔解決手段〕 本発明の水素分離膜の製造方法は、無電解メッキ法によりPd系水素分離膜を製造する方法であって、耐熱性多孔質支持体を、有機系脱脂剤で洗浄処理をした後、前記有機系脱脂剤をアルコールで置換して真空中で乾燥処理を行う工程、真空乾燥した前記支持体を、SnCl₄溶液とPdCl₂溶液との2液に交互に浸漬して活性化処理した後、純水によって支持体を十分に洗浄する工程、活性化浸漬処理を行った前記支持体を、ヒドラジン水溶液中で浸漬活性化処理を施す工程、及び前記浸漬処理を行った前記支持体を、無電解メッキ液に浸漬する工程、を含んでなる。

図 2



【特許請求の範囲】

【請求項1】 無電解メッキ法によりPd系水系分離膜を製造する方法であって、

耐熱性多孔質支持体を、有機系脱脂剤で洗浄処理をした後、前記有機系脱脂剤をアルコールで置換して真空中で乾燥処理を行う工程、

真空乾燥した前記支持体を、 SnCl_2 溶液と PdCl_2 溶液との2液に交互に浸漬して活性化処理した後、純水によって支持体を十分に洗浄する工程、

活性化浸漬処理を行った前記支持体を、ヒドラジン水溶液中で浸漬活性化処理を施す工程、及び前記浸漬処理を行った前記支持体を、無電解メッキ液に浸漬する工程、を含んでなることを特徴とするPd系水系分離膜を製造する方法。

【請求項2】 前記活性化処理温度を、室温～353 Kとの範囲の温度にすることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】 前記無電解メッキ液の温度を、室温～353 Kとの範囲の温度にすることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項4】 Pd膜を形成した支持体を無電解メッキ液から取り出したのち、エタノール中で超音波洗浄を施しその後真空乾燥を施す工程を含むことを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高水系選択性及び高水系透過性を有するPd系水系分離膜の製造方法に関する。さらに具体的には、多数の小孔を有する耐熱性多孔質支持体の表面にPdを主体とする膜を無電解メッキ法によって短時間に形成する水系分離膜の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】水系を分離する方法としては、水系を含有する気体から水系を分離して99.9 vol%以上の高純度の水系を得る方法、及び反応の場から水系のみを選択的に分離する方法等が知られている。上記後者の反応の場から水系のみを分離する方法では、パラジウム(Pd)を主体とする膜(以下、Pd膜と呼ぶ)を使用する方法が知られている。従来のPd膜の製造方法としては、耐熱性多孔質体に無電解メッキ法によりPd膜を形成させる方法が採用されてきた。この従来の無電解メッキ法によるPd膜の製造方法では、耐熱性多孔質体がPd膜の支持体となるためにPd膜に十分な強度を備えることができ、後述する圧延法によりPd膜を製造する方法よりPd膜を得易化することが可能である。しかしながら、この従来の無電解メッキ法においては、耐熱性多孔質体の支持体表面に20 μm程度のPd膜を成長形成するためには、数10時間ものメッキ時間を必要とする。その上に、この従来の無電解メッキ法においては、

無電解メッキを行う前に、耐熱性多孔質体の支持体に10数回に及ぶ活性化処理を施す必要があり、さらにこの無電解メッキ法は一般的には工程数が多すぎるという欠点がある。

【0003】前述のもう一つのPd膜の製造方法である圧延法においては、PdまたはPdを主成分とするPd合金を圧延して、Pd薄膜を形成する。その後この圧延法によって形成したPd膜を支持体で支持し、水系分離膜として使用する。この圧延法によって得られるPd膜の膜厚は、その下限には限度がある。その上に、支持体でPd膜を支持して水系分離膜として使用する方法では、Pd膜が、このような支持体に取り付ける作業に耐えるだけの機械的強度を必要とするために、必然的にその膜厚は厚くなる。また、あまり薄くすると使用中にこの膜が破損する恐れがある。このために、圧延法によって得られるPd膜を支持体で支持する方法においては、Pd膜厚は、60～100 μm程度の比較的厚いものを使用する必要があり、高価なPdの使用料が増加するだけでなく、水系の透過速度が減少し、水系の分離効率を低下させる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】支持体にPd膜を形成する無電解メッキ法においては、耐熱性多孔質体表面にPd膜を形成させるためには、長時間のメッキを必要とし、さらに、無電解メッキを行う前に、支持体に10数回に及ぶ活性化処理を施す必要があり、この無電解メッキ法は一般的には工程数が多すぎるという欠点があった。

【0005】本発明は、多数の小さな孔を有する耐熱性多孔質体表面(支持体)にPdを主体とする膜を無電解メッキ法によって短時間に形成することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的は、次に示す本発明の水系分離膜の製造方法によって達成することができる。本発明の水系分離膜の製造方法は、無電解メッキ法によりPd系水系分離膜を製造する方法であって、耐熱性多孔質支持体を、有機系脱脂剤で洗浄処理をした後、前記有機系脱脂剤をアルコールで置換して真空中で乾燥処理を行う工程、真空乾燥した前記支持体を、 SnCl_2 溶液と PdCl_2 溶液との2液に交互に浸漬して活性化処理した後、純水によって支持体を十分に洗浄する工程、活性化浸漬処理を行った前記支持体を、ヒドラジン水溶液中で浸漬活性化処理を施す工程、及び前記浸漬処理を行った前記支持体を、無電解メッキ液に浸漬する工程、を含んでなる。

【0007】また、本発明の水系分離膜の製造方法は、前記活性化処理温度を、室温～353 Kとの範囲の温度にすることを特徴とする。さらに、本発明の水系分離膜の製造方法は、前記無電解メッキ液の温度を、室温～353 Kとの範囲の温度にすることを特徴とする。さらに

そのうえ、本発明の水素分離膜の製造方法は、Pd膜を形成した支持体を無電解メッキ液から取り出したのち、エタノール中で超音波洗浄を施しその後真空乾燥を施す工程を含むことを特徴とする。

【0008】本発明は上記構成を備えることによって、1) 活性化処理温度を最適化することによって、活性化処理回数を減少すること、2) ヒドラジン浸漬処理によって、無電解メッキ時間を削減すること、3) 無電解メッキ温度を最適化することによって、無電解メッキ時間をさらに削減することを達成することができる。

【0009】

【発明の実施の形態】上記課題を解決するため、水素分離膜を支持するために用いる支持体は、多数の均一に分布する小孔を有すること、及び分離気体と反応せず不活性な性質を有することが必要である。また、水素分離膜の支持体は、水素分離膜を無電解メッキで支持体に形成するときの取扱、及び実際の水素分離に使用する際の取扱等に耐えうる強度を有する必要がある。水素ガスの分離効率すなわち水素透過速度は、分離温度が高いほど大きくなるので、水素分離膜の支持体は高耐熱性を備える必要がある。これらの条件を満足する水素分離膜の支持体を以下に示す。

【0010】材質: Al_2O_3 等のセラミック微粒の焼結

焼成温度: 室温~353K、好ましくは室温~313K

焼成時間: それぞれ30秒

$SnCl_4$ 水溶液: $SnCl_4$ 1.0g/リットル

HCl 1.0ミリリットル/リットル

$PdCl_2$ 水溶液: $PdCl_2$ 0.1g/リットル

HCl 1.0ミリリットル/リットル

浸漬回数: それぞれ1~10回、好ましくは1~5回

上記条件による支持体の活性化浸漬処理を交互に行う際に、純水によって支持体を十分に洗浄する。

【0013】次いで、上記活性化浸漬処理を終えた支持体を、ヒドラジン水溶液中で浸漬活性化処理を施すことによって、後述の無電解メッキの際、メッキ時間を大幅に短縮できるという好ましい効果を得ることができる。ヒドラジン水溶液中での浸漬活性化処理は、次に示す条件で行う。

ヒドラジン水溶液: $H_2NNH_2 \cdot H_2O$ 0.15~4ミリリットル/リットル、好ましくは0.35ミリリットル/リットル

浸漬時間: 30秒

※ 【0014】

無電解メッキ温度: 室温から353K、好ましくは318~328K

メッキ液組成: ($Pd(NH_3)_4$) $Cl_2 \cdot H_2O$ 5.4g/リットル

$EDTA \cdot 2Na$ 67.2g/リットル

$NH_4(28\%水溶液)$ 651.3ミリリットル/リットル

$H_2NNH_2 \cdot H_2O$ 0.35ミリリットル/リットル

浸漬時間の範囲: 数分~3時間、好ましくは10分~2時間±1時間

* 結体: Al_2O_3 等の多孔質ガラス、及び好ましくは Al_2O_3 等の多孔質酸化物

小孔の大きさ: 10~800 μm 、好ましくは50~500 μm

厚み: 0.5~3mm、好ましくは1~2mm

耐熱温度: 573K以上、好ましくは773K以上

上記支持体は、無電解メッキを施す前に、支持体表面に付着している汚れを除去するために洗浄を行うのが望ましい。適切な汚れ除去方法としては、有機系洗剤を用いた超音波洗浄を上げることができる。有機系洗剤による超音波洗浄後は、さらに支持体に残存する有機系洗剤をアルコール等で置換し、その後真空中でアルコール等を乾燥除去することが適切である。

【0011】上記のように支持体から洗浄及び乾燥除去を行った後、Pdの無電解メッキに先立ち支持体の活性化を行い、その後支持体に活性化されたPdを被着することが好ましい。この支持体の活性化は、例えば、支持体を $SnCl_4$ 水溶液と $PdCl_2$ 水溶液とに交互に浸漬処理することによって行い、適切な活性化効果を得ることができる。この $SnCl_4$ 水溶液と $PdCl_2$ 水溶液との交互の活性化浸漬処理は、以下の条件で行う。

【0012】

※ 処理温度の範囲: 室温~323K、好ましくは313±10K

処理回数の範囲: 1~5回、好ましくは1~2回

次いで、支持体を無電解メッキ液に浸漬することにより、前述の支持体の活性化処理によって形成された活性化Pd上にPdを析出させ、支持体の表面開口部を覆ってPd膜を生成させることができる。このメッキ液に支持体を浸漬する際に、支持体の必要以外の部分をマスキング法等で覆い、必要部分のみにPd膜を形成することが適切である。無電解メッキ法によって、支持体にPd膜を形成するに好適な条件を次に示す。

※ 【0014】

浸漬回数の範囲：1～5回、好ましくは1回

形成させるPd膜の膜厚が薄いほど、透過する水系の透過速度は速くなるうえに、高価なPdの使用量を減量することができる。Pdの膜厚はメッキ時間が長いほど厚くなるので、メッキ時間を制御することによってPdの膜厚を制御することができる。

【0015】

【実施例】以下にPdの水系分離膜の一つの製造方法を示す。

実施例1

外形11mm、内径7mm、長さ500mmの円筒型多孔質アルミナの一方の先端を同質材料の栓で封をし、さらに、双方の先端部のみをガラスコーティングを施した。その後、これらの処理を施した円筒型多孔質アルミナをHF（フッ化水素）系の腐食液でエッチング処理を行って、円筒型多孔質アルミナの支持体を得た。

【0016】次に、窒素の有機洗剤とエタノールとを洗浄液として、それぞれの洗浄液で超音波洗浄を30分間行った。有機洗剤による洗浄は、主に支持体の脱脂を目的とした。そしてエタノールによる洗浄は、脱脂効果を備えるが有機洗剤と置換することを目的とした。エタノールによる洗浄後は、真空乾燥を行って円筒型多孔質アルミナの支持体からエタノールを完全に除去した。

【0017】上記の洗浄工程及び乾燥工程のあとに、円筒型多孔質アルミナの支持体に次の表面活性化処理を施した。円筒型多孔質アルミナの支持体の表面の活性化処理は、2液型で行った。すなわち、一方の液は、塩化鉛（ SnCl_2 ）水溶液（ SnCl_2 ：1.0g/リットル、 HCl ：1.0ミリリットル/リットル）であり、もう一方の液は、塩化パラジウム（ PdCl_2 ）水溶液（ PdCl_2 ：0.1g/リットル、 HCl ：1.0ミリリットル/リットル）である。円筒型多孔質アルミナの支持体の表面のPd核をできるだけ密にするために、各浸漬時間を1分とし交互に各3回浸漬した。それぞれの活性化処理液から引き上げたのち、30秒間清水に浸漬して洗浄を行った。3回の活性化処理後、さらに、ヒドランジ水溶液（ $\text{H}_2\text{NNH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ：0.35ミリリットル/リットル）に浸漬した。これらの処理は、支持体の外面のみに無電解メッキ処理を施すために、支持体の前述の栓をしていない先端とは別の先端をメッキ用テープで目隠しをして、メッキ液が支持体の管内部に入り込まないように工夫を施した。

【0018】上記の表面活性化処理を施した支持体を、無電解メッキ浴に浸漬した。この無電解メッキ浴のメッキ液は、1リットル中に、 $(\text{Pd}(\text{NH}_3)_4)\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を5.4g、 $\text{EDTA} \cdot 2\text{Na}$ を67.2g、 NH_4OH （28%水溶液）を651.3ミリリットル、及び $\text{H}_2\text{NNH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を0.35ミリリットル含有する。液温321Kのこの無電解メッキ液で、3時間無電解メ

ッキを施すことによって、支持体表面に20μmのPd膜を形成した。Pd膜を形成した支持体をメッキ液から取り出してエタノール中で超音波洗浄を施しその後真空乾燥を施した。上記無電解メッキを施した支持体のPd膜の横断面を走査電子顕微鏡により測定した。

【0019】水系分離膜として使用する際に、支持体の栓をしていない方の先端から200mmは、図1のリング2付近に相当し200℃以下の低温となるため、銀メッキを施した。したがって、本発明の水系分離膜としての有効な水系透過部（Pdメッキ部）は、支持体の栓をした先端から300mmの長さである。このようにして得られたPd系水系分離膜1を、リング2でステンレス鋼製外管3に固定して、図1に示すPd系水系分離膜の試験装置とした。本試験装置を空気恒温槽中に設置して773Kまで昇温した。この実験温度は、ステンレス鋼製外管3とPd系水系分離膜1と間に設けた長さ4内の熱電対を移動させることによって測定した。試験装置のガス供給口5より N_2 ガス及び H_2 ガスを供給して、透過ガス取り出し口7より流出する透過ガスを測定した。図2の(A)は、供給ガスの圧力(MPa)を横軸に、透過ガス量（ cm^3 -気体/ cm^3 -膜/min）を縦軸とした透過ガス量と供給ガス圧の関係を示す図である。図2の(A)において、曲線aは水系（ H_2 ）の透過量を表し、直線bは窒素（ N_2 ）の透過量を表す。図2の(A)は、供給ガスの圧力が上昇するほど水系の透過量が増加するが、一方窒素は供給ガスの圧力に依存せずに全く透過していないことを示す。したがって、本実施例の20μmの水系透過膜はピンホール等の欠陥が存在しないことを示す。

【0020】実施例2

無電解メッキ時間を15分とした以外は、実施例1と同じ処理工程、及び同じ処理液を用いて、支持体表面に5μmのPd膜を有する水系分離膜を得た。本水系分離膜を図1に示す試験装置に設置した。この試験装置を空気恒温槽中に設置して773Kまで昇温した。試験装置のガス供給口5より N_2 ガス及び H_2 ガスを供給して、透過ガス取り出し口7より流出する透過ガスを測定して、実施例1と同様の実験を行った。図2の(B)は、供給ガスの圧力(MPa)を横軸に、透過ガス量（ cm^3 -気体/ cm^3 -膜/min）を縦軸とした透過ガス量と供給ガス圧の関係を示す図である。図2の(B)において、曲線aは水系（ H_2 ）の透過量を表し、曲線bは実施例1で製造した20μmのPd膜を有する水系分離膜の窒素（ N_2 ）の透過量を表す。図2の(B)において、Pd膜の厚みが5μmの曲線aは、実施例1の20μmの曲線bに比較して、高水系透過性を有することが明らかである。また、直線cは窒素（ N_2 ）の透過量を表しており、供給ガスの圧力に依存せずに全く透過していないことが分かる。したがって、本実施例のPd膜は5μm

と厚いにも関わらず、水素透過膜はピンホール等の欠陥が存在しないことを示す。

【0021】

【発明の効果】本発明のPd系水素分離膜の製造方法においては、支持体の活性化処理温度を最適化したことにより、従来の方法に比較して、活性化処理回数を削減できる。また、本発明のPd系水素分離膜の製造方法においては、ヒドラジン水溶液に浸漬したのちに、無電解メッキ液分解温度の直前まで温度で無電解メッキを施すことにより、無電解メッキ時間を大幅に短縮できた。

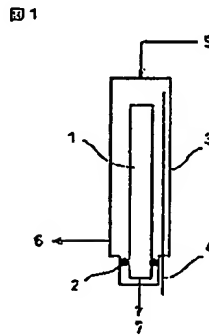
【0022】また、本発明のPd系水素分離膜の製造方法においては、無電解メッキ時間を短縮することにより、支持体表面のPd膜を薄膜化することができた。また、本発明のPd系水素分離膜の製造方法においては、Pd膜を薄膜化することができたことにより、高水素透過性を有する水素分離膜を得ることができた。

【0023】さらに、本発明のPd系水素分離膜の製造方法においては、Pd膜をの薄膜化に伴うピンホール、ひび割れ等の欠陥が防止できた。

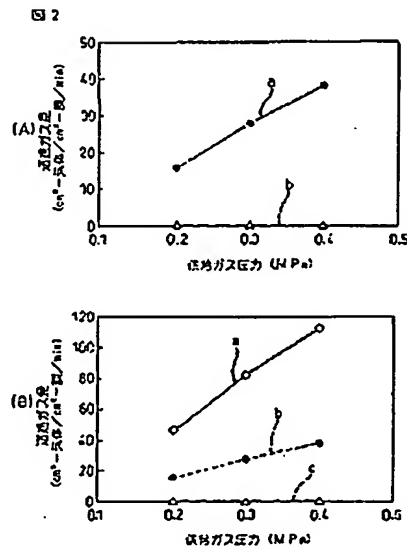
【図面の簡単な説明】

*20

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 田中 幸男

広島県広島市西区紙音新町四丁目6番22号
三菱重工業株式会社広島研究所内

(72)発明者 小林 一登

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三
菱重工業株式会社内

(72)発明者 菊地 英一

東京都目黒区目黒2-13-5

(72)発明者 小島 紀徳

東京都武蔵野市吉祥寺北町3-5-35

(72)発明者 上宮 成之

東京都武蔵野市関前1-6-12-202

Fターム(参考) 4D006 GA41 HA09 MB04 MC02X

NA46 NA49 NA61 NA64 PB66

4K022 AA04 AA37 AA41 BA18 BA31

CA03 CA04 CA07 CA13 DA01

DB04 DB05